

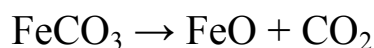
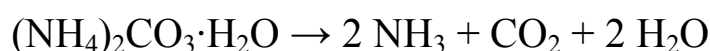
Feladatok haladóknak

Alkotó szerkesztő: Magyarfalvi Gábor

Megoldások

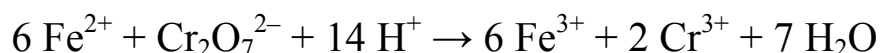
H16. A feladat egyik képletébe becsúsztott elírás szerencsére senkit nem zavart meg, mindenki rájött, hogy $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ volt az egyik összetevő.

A keverék hevítése során lejátszódó reakciók:



A fejlődött gáz anyagmennyisége: $n = \frac{pV}{RT} = 5,157 \text{ mol}$.

A titrálás egyenlete:



A vastartalom: $6 \cdot 100 \cdot 27,2 \text{ cm}^3 \cdot 0,100 \text{ mmol/cm}^3 = 1632 \text{ mmol}$.

Ugyanennyi CO_2 fejlődik a FeCO_3 -ból a bomlása során. A maradék 3,525 mol száraz gáz 1,175 mol ammónium-karbonátból fejlődött.

$m(\text{FeCO}_3) = 189,1 \text{ g}$

$m((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 134,1 \text{ g}$

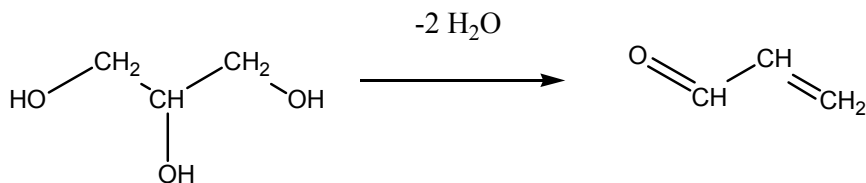
A maradék 96,8 g a NaCl.

A keverék tömegszázalékos összetétele tehát 45,0 % FeCO_3 , 31,9 % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ és 23,0 % NaCl.

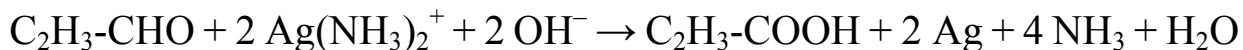
A feladatra érkezett megoldások közül 14 db volt teljesen helyes. A viszonylag egyszerű feladatban sok bosszantó, apró számolási hibát követtek el a beküldők.

H17. A vegyület tömegszázalékos összetételének megfelelő molarány: $39,12 / 12 : 52,11 / 16 : 8,77 = 3 : 3 : 8$. Az összegképlet tehát $(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_n$. Ez pl. a glicerín lehet $n = 1$ esetén.

Glicerínből erőteljes vízelvonó szer hatására propénal, akrolein keletkezik:



Az akrolein aldehidként adja az ezüstitűkörpróbát:



1,010 g ezüst 4,73 mmol aldehid csoporttal reagál a vegyület 0,2651 grammjából. Ez megfelel az akrolein 56 g/mol-os moláris tömegének. Az adatokat más vegyületeknek megfeleltetni nem tudjuk.

Az akroleint szabad levegőn hagyva szintén eloxidálódik (reaktívabb vegyület, mert további telítetlen kötések tartalmaz) és a keletkező akrilsav már nem adja a próbát.

Az trigliceridek glicerín részletéből keletkező akrolein felelős részben az égett zsír és olaj kellemetlen szagáért.

Lorántfy Bettina (Dabas, Táncsics Mihály Gimnázium, tanára Baranyi Ilona) megoldása. A 26 megoldás zöme csak apróbb hiányosságokat tartalmazott, 7 db teljes értékű volt.

H18. a) Az ekvivalenciapontban a Cl^- tartalmú oldathoz sztöchiometrikus mennyiségű AgNO_3 -at adtunk. A keletkező AgCl csapadék oldódási egyensúlyára áll fenn, hogy:

$$L_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

A két koncentráció egyenlő, tehát $[\text{Ag}^+] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

b) Az Ag_2CrO_4 csapadék leválása esetén is felírható egy oldhatósági egyensúly.

$$L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,0 \cdot 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

A titrálás ekvivalenciapontjában ismerjük az $[\text{Ag}^+]$ értékét. A kromát csapadék leválása tehát:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 1 / 180 \text{ mol / dm}^3 = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

koncentráció esetében kezdődik meg az ekvivalenciapontban. A csapadék színét nyilván néhány csepp ezüst-oldat felesleg hozzáadása után látjuk csak meg.

c) A jodid tartalmú oldat esetében az analóg számítás azt mutatja, hogy 10^4 mol/dm^3 kromát koncentráció esetén indul a leválás pontosan az ekvivalenciapontban. A kérdés becsapós volt, ugyanis ez még nem zárna ki, hogy a kromát indikátor használható legyen. Az ezüst-jodid rendkívül rosszul oldódik, ezért nagyon kicsi az ezüstionok koncentrációja az ekvivalenciapontban. Már egy elhanyagolhatóan kis felesleg hatására is elkezdődne már az ezüst-kromát leválása (a fent kiszámított kromátkoncentráció esetén akkor, ha az $[\text{Ag}^+]$ 10^{-8} mol/dm^3 -ről $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ -re csökkenne).

A gyakorlatban mégsem használatos a kromát indikátor, mert az ezüst-jodid csapadékon adszorbeálódik, és rosszul észlelhető a végpont. Egyébként is a jodid jodometriás módszerekkel pontosan mérhető.

Nagy Péter (Szolnok, Versegly Ferenc Gimnázium, tanára Pogányné Balázs Zsuzsanna) megoldása. Sajnos a feladat becsapós része minden beküldőt megtévesztett.

H19. A fejlődő nitrogén-monoxid tömege:

$$m(\text{NO}) = 0,39 \cdot 1,5 \text{ dm}^3 \cdot 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 22,41 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0,7831 \text{ g}$$

Minthogy ez az elegy 53,81 tömegszázaléka, a gáz össztömege 1,4553 g, sűrűsége tehát $0,9702 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. A fejlődő dinitrogén-oxid:

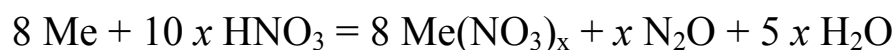
$$m(\text{N}_2\text{O}) = 0,21 \cdot 1,5 \text{ dm}^3 \cdot 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 22,41 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0,6185 \text{ g}$$

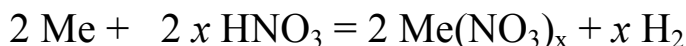
A gáz fennmaradó 40 %-a a harmadik komponens, aminek a tömege 0,0537 g (3,67 m/m %). A moláris tömege:

$$M = 0,0537 \text{ g} \cdot 22,41 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} / (0,4 \cdot 1,5 \text{ dm}^3) = 2,0 \text{ g/mol}$$

Ez a dihidrogén.

Ha a fém x értékű, akkor a három gáz keletkezésének az egyenletei:





A keletkezett gázok anyagmennyiségéből a fém anyagmennyiségére felírható:

$$n = 3/x \cdot n(\text{NO}) + 8/x \cdot n(\text{N}_2\text{O}) + 2/x \cdot n(\text{H}_2) = 0,2446 / x$$

A fém atomtömege tehát $m/n = 27,44 x$.

A lehetséges megoldások közül csak az $x = 2$ fogadható el, mivel ez a mangán tömegének felel meg, ami a valóságban is alkot kétértékű iont.

Cserép Gergely (Budapest, Jedlik Ányos Gimnázium, tanára Elekné Becz Beatrix) megoldása.

H20. A kiindulási anyag lehetett egy fém-oxid, ami melegen fém-hidroxid formájában feloldódott, de lehűtve a termék egy része kivált. Ezt a sejtést alátámasztja, hogy a szűrlet erősen lúgos. Legyen a fém-hidroxid képlete $\text{Me}(\text{OH})_x$, a fém atomtömege M .

A szűrlet tömege: $20 \text{ g} + 9 \text{ g} - 9,75 \text{ g} = 19,25 \text{ g}$. A sűrűség alapján ez $18,7 \text{ cm}^3$.

Az oldatban a $[\text{OH}^-] = 10^{13,28-14} \text{ M}$, ebből adódik az oldott fém-hidroxid anyagmennyisége: $3,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / x$.

A csapadék anyagmennyisége: $9,75 / (M + 17x)$.

A kiindulási oxid fémtartalma megegyezik az oldott és kivált hidroxid anyagmennyiségével.

$$\frac{9}{M + 16x/2} = \frac{9,75}{M + 17x} + \frac{3,56 \cdot 10^{-3}}{x}$$

$$M / x = 68,75.$$

Elfogadható megoldás az $x=2$, $M = 137,5 \text{ g/mol}$, ami a bárium-oxidnak és hidroxidnak felel meg. A bárium-hidroxid vizes oldata pl. karbonát- és szulfát-ionok valamint szén-dioxid kimutatására használható.

Vesztergom Soma (Budapest, Szinyei MersePál Gimnázium, tanára Puskás Árpádné) megoldása.

Jócskán érkezett helyes megoldás, az átlagos teljesítmény 70 % volt. Azt még be kell vallanunk, hogy a bárium-hidroxid igazából kristályvizes sóként válik ki vizes oldatból.

Feladatok

A formai követelményeknek megfelelő dolgozatokat a következő címre kérjük postázni 2005. április 7-ig:

KÖKÉL Feladatok haladóknak

ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék

Budapest 112

Pf. 32

1518

A forduló feladatait az idei Nemzetközi Kémiai Diákolimpia rendezői által összeállított gyakorló feladatok közül válogattuk, vagy az ott megadott feladatokhoz kapcsolódnak.

H26. A természetes és szennyvizekben a nitrogén legfontosabb előfordulási formái a nitrát, nitrit, ammónia, és a szerves nitrogén. Ezek az anyagok és a nitrogéngáz is része a nitrogén körforgásának, biokémiai úton átalakulnak egymásba.

A szennyvizek szerves nitrogéntartalmának meghatározására használatos egyik eljárás az ún. makro Kjeldahl-módszer. Az első lépésben a mintához tömény kénsavat, K_2SO_4 -ot és $HgSO_4$ katalizátort adnak. A roncsolás után tömény NaOH oldattal semlegesítik az elegyet. A felszabaduló gázt feleslegben levő bórsav oldatába desztillálják át. Ezt végül 0,02 N H_2SO_4 oldattal titrálják.

a) Milyen termék keletkezik a roncsolás során? Mi a felszabaduló gáz? Írja fel a gáz és a bórsav közt lejátszódó reakció egyenletét! Milyen indikátort használna a titrálás során és miért?

A nitritionok veszélyesek a csecsemők egészségére. A nitrittartalom meghatározásának egyik módszere a kolorimetria, amihez szükség van pontosan ismert koncentrációjú oldatsorozatra. Minthogy a nitrit könnyen oxidálódik, a törzsoldat pontos koncentrációját gyakran kell mérni a következő eljárással. A nitrit mintához ismert koncentrációjú $KMnO_4$

oldat feleslegét és kénsavat adunk. Az oldat színét okozó permanganát felesleget ismert mennyiségű $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ hozzáadásával eltüntetjük, majd az elegyet ismert koncentrációjú permanganát-oldattal titráljuk.

b) Írja fel a lejátszódó reakciók egyenleteit! Írjon fel egy képletet a nitrogéntartalom kiszámítására a következő változókat használva!

A: a törzsoldat nitrogéntartalma (mg/ml)

B: az összesen felhasznált KMnO_4 oldat térfogata (ml)

C: a KMnO_4 oldat koncentrációja

D: a felhasznált $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oldat térfogata (ml)

E: a $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oldat koncentrációja

F: a NaNO_2 oldat térfogata (ml)

tajvani feladat

H27. A króm(VI) színes vegyületeit pigmentekben, magát a fémet pedig – ellenálló, szép felülete miatt – bevonatokban, ötvözetekben használják. Az oldatukat megsavanyítva a sárga kromátionok narancsszínű dikromáttá alakulnak.

a) Írja fel a lejátszódó reakció egyenletét! Milyen a két vegyületben a krómatomok oxidációs állapota? Redoxi reakció-e az átalakulás? Milyen tényező határozza meg elsősorban a reakció egyensúlyát? Rajzolja fel a két ion térbeli szerkezetét!

Egy autó lökhárítóját krómozzák elektrolitikus úton. Savas dikromát oldatba merítve elektrolizáló cella katódjaként kapcsolják. Tekintsük úgy, hogy az anódon a víz oxidálódik.

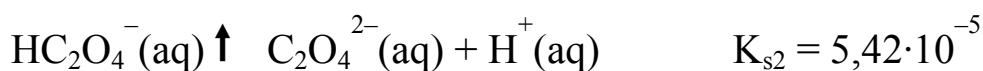
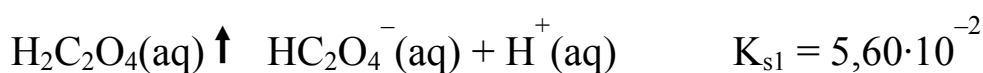
b) Írja fel az elektródreakciókat és a cellában lejátszódó reakció egyenletét! Ha az áramerősség 10,0 A, mennyi ideig tart 52,0 g króm leválása? Hány mol oxigén fejlődik ezalatt? Mi a kémiai magyarázata, annak, hogy a króm ilyen kedvelt bevonat?

tajvani feladat

H28. Egy vizes oldat kalcium tartalmát a következő módon határozhatjuk meg:

- i. A megsavanyított mintához néhány csepp metilvörös indikátort, majd $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oldatot adunk.

- ii. Karbamidot az elegyhez adva óvatosan forraljuk, amíg az indikátor színe sárgára változik (általában 15 percig eltart). CaC_2O_4 csapadék válik le.
- iii. A forró oldatot leszűrjük, majd a szilárd CaC_2O_4 -ot jéghideg vízzel mossuk, hogy eltávolítsuk a $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ionok feleslegét.
- iv. A CaC_2O_4 -ot forró, 0,1 M H_2SO_4 oldatban feloldjuk, miközben Ca^{2+} ionok és $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ keletkezik. A feloldott $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -et ismert koncentrációjú KMnO_4 -oldattal a lila szín megjelenéséig titráljuk.



a) Írja fel a karbamid hozzáadása után lejátszódó reakciók (ii. lépés) egyenleteit!

Egy 25 ml-es mintát vizsgálva az utolsó lépésben 27,41 ml $2,50 \cdot 10^{-3}$ M KMnO_4 oldat fogyott.

b) Mi volt a Ca^{2+} ionok koncentrációja a mintában?

c) Számítsa ki a CaC_2O_4 oldhatóságát 4,0-ra pufferelt pH-jú oldatban!

tajvani feladat

H29. Fontos elválasztás-technikai művelet a mindennapi laboratóriumi gyakorlatban a folyadék-folyadék extrakció. A művelet során azt használjuk ki, hogy különböző vegyületek különböző oldószerekben eltérő mértékben oldódnak. A két oldószeres fázis közötti megoszlás egyensúlyi folyamat és ezt az ún. megoszlási hányadossal jellemezzük.

Legyen a vizsgált vegyületünk **A**, melynek megoszlási hányadosa egy szerves oldószer és víz között: $K_D(\text{A}) = [\text{A}]_{\text{szerves}} / [\text{A}]_{\text{vizes}} = 500,0$. Az

extrakció hatásosságát, hatásfokát az $\frac{m_{\text{szerves}}}{m_{\text{összes}}} \times 100\%$ értékkel jellemzik.

- a) Mennyi a hatásfoka a folyamatnak, ha A $10,00 \text{ cm}^3$ $0,100 \text{ mol/dm}^3$ -es vizes oldatát $10,00 \text{ cm}^3$ szerves oldószerrel ráztuk ki?
- b) Milyen összefüggés van a térfogatarány ($\beta = V_{\text{vizes}} / V_{\text{szerves}}$), a megoszlási hányados és az extrakció hatásfoka között?
- c) Mennyi az extrakció hatásfoka, ha még egyszer extraháljuk az (a)-ban kapott vizes fázist $10,00 \text{ cm}^3$ szerves oldószerrel?
- d) Hogyan függ az extrakció hatásfoka, a kiindulási mennyiségtől (m_0), a megoszlási hányadostól (K_D) és az extrakciók számától (n), ha $\beta = 1$?

Az alapfogalmak bemutatása után következzenek egy gyakorlati probléma! A következő szintézist hajtottuk végre: $A + B \rightarrow C + D$. Az A reagenst feleslegben alkalmaztuk, de ennek köszönhetően B teljes mennyiségben elreagált. Számunkra az értékes termék C , és szerencsénkre D vízben nem oldódó, gáz halmazállapotú melléktermék. Életünket könnyíti még az is, hogy C nem, míg A igen jól oldódik szerves apoláris oldószerekben (K_D lásd fent). A termék elegy $50,00 \text{ cm}^3$ vizes oldat, amiben A koncentrációja $0,0200 \text{ mol/dm}^3$.

- e) Tisztítás céljából $100,0 \text{ cm}^3$ vagy $2 \times 50,00 \text{ cm}^3$ apoláris oldószerrel érdemes mosni a termék elegyet?

Varga Szilárd

H30. A rosszul oldódó vegyületek képződését széles körben használja a szervesetlen analitika. A minőségi analízisben leggyakrabban csapadékképződési reakciókat használunk az ionok azonosítására, illetve több ion elválasztására, a mennyiségi analízisben pedig fontos szerepet játszanak a csapadékos titrálások, főként a halogenidionok meghatározásában.

A pszeudohalogenid-ionok (pl. CN^- , SCN^- , N_3^-) sok reakcióban a halogenidionokhoz hasonlóan viselkednek. A rodanidion (újabb nevén tiocianátion, SCN^-) a jodidionhoz hasonlóan higany- és ezüstionokkal csapadékot képez. Az oldhatósági szorzatok 25°C -on: $L(\text{Hg}(\text{SCN})_2) = 5,53 \cdot 10^{-8}$, $L(\text{Hg}_2(\text{SCN})_2) = 3,20 \cdot 10^{-20}$.

- a). Számítsd ki a $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ és a $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ oldhatóságát tiszta vízben!

b) *Hogyan befolyásolja az oldhatóságot az a tény, hogy a $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ oldódáskor nem teljesen disszociál, hanem az oldott anyag egy része $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ molekulaként van jelen az oldatban?*

Az ezüstionokkal a legtöbb halogenid- és pszeudohalogenidion rosszul oldódó vegyületet alkot. A rodanidion emellett Fe^{3+} ionokkal vörös színű komplexet is képez. E tulajdonságát felhasználhatjuk csapadékos titrálások végpontjelzésére: ha Fe^{3+} ionokat is tartalmazó Ag^+ oldatot kálium-rodanid mérőoldattal titrálunk, akkor a titrálás végpontjának elérését a rodanidion feleslegével képződő $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ ion vörös színe jelzi (Volhard-módszer). A $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ komplex képződésének egyensúlyi állandója $K(\text{FeSCN}^{2+}) = 125$, és színe akkor észlelhető, ha koncentrációja eléri a $3,0 \cdot 10^{-6}$ M-t. Az AgSCN oldhatósági szorzata: $L(\text{AgSCN}) = 1,0 \cdot 10^{-12}$.

c) *Mekkora legyen a Fe^{3+} ionok koncentrációja, hogy pontosan a titrálás ekvivalenciapontjában lássuk meg a komplex színét?*

d) *Az alábbiak közül melyik vegyület(ek)et alkalmazhatjuk a Fe^{3+} -tartalmú indikátoroldat elkészítéséhez? A választ indokold meg! (Szükség esetén használd a Négyjegyű függvénytáblázat adatait!)*

1. FeCl_3	2. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	3. $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	5. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	6. $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
7. FePO_4	8. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	9. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Bromidionok Volhard szerinti meghatározásakor a mérendő törzsoldathoz ismert mennyiségű és koncentrációjú AgNO_3 mérőoldatot adunk, és az ezüstionok feleslegét rodanid mérőoldattal titráljuk meg. A rodanid mérőoldat pontos koncentrációját AgNO_3 mérőoldattal való faktorozással is megállapíthatjuk.

Egy minta Br^- tartalmának mérésekor a következő adatokat jegyeztük fel: A KSCN mérőoldat faktorozásakor $25,00 \text{ cm}^3$ $0,1000 \text{ M}$ AgNO_3 oldatra $33,11 \text{ cm}^3$ KSCN oldat fogyott. A minta $25,00 \text{ cm}^3$ -éhez $25,00 \text{ cm}^3$ $0,1000 \text{ M}$ AgNO_3 oldatot mérve, és ugyanazzal a KSCN oldattal titrálva a fogyás $26,49 \text{ cm}^3$.

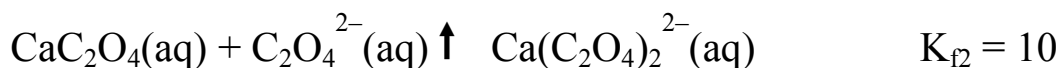
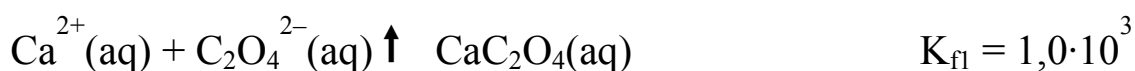
e) *Mennyi volt a mintában a Br^- koncentrációja?*

A titrálás során az oldat mind AgBr-ra, mind AgSCN-ra nézve telített. 25°C-on $L(\text{AgSCN}) = 1,0 \cdot 10^{-12}$, $L(\text{AgBr}) = 5,0 \cdot 10^{-13}$ az oldhatósági szorzat.

f) Számítsd ki a szabad Ag^+ , Br^- , SCN^- ionok koncentrációját 99%, 100% és 101% titráltságnál! (A Fe^{3+} komplex hatását hanyagold el!)

Perger Tamás

HO8. A H28-ban nem vettük számításba, hogy a csapadék leválása az alábbi reakciók miatt nem lesz teljes:

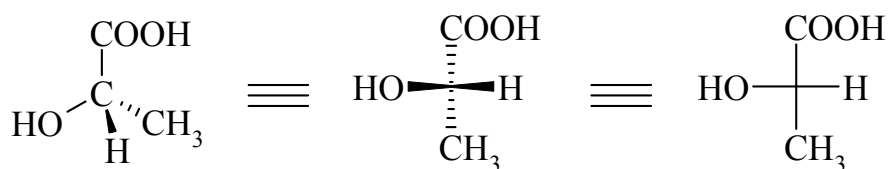


d) Milyen egyensúlyi $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ koncentráció mellett lesz a kalcium leválasztása a legjobb? Mekkora a Ca^{2+} koncentráció ekkor?

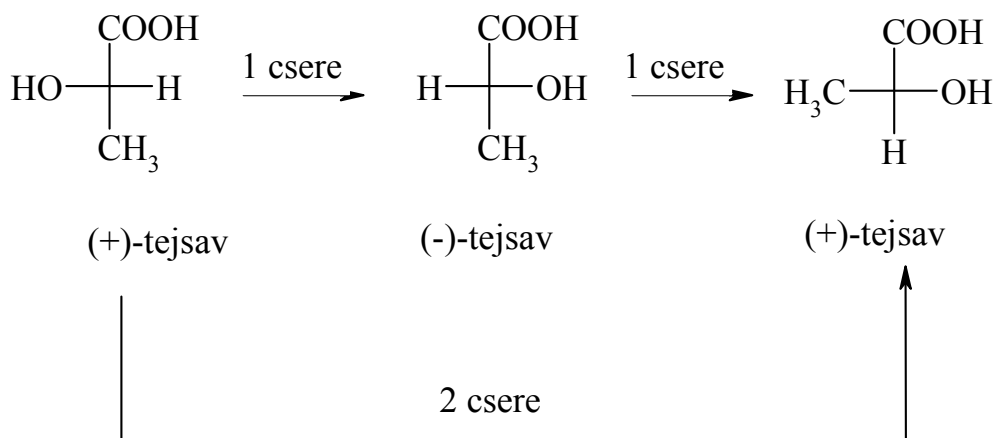
e) Adjon becslést a H^+ és a Ca^{2+} koncentrációjára a telített CaC_2O_4 oldatban!

tajvani feladat

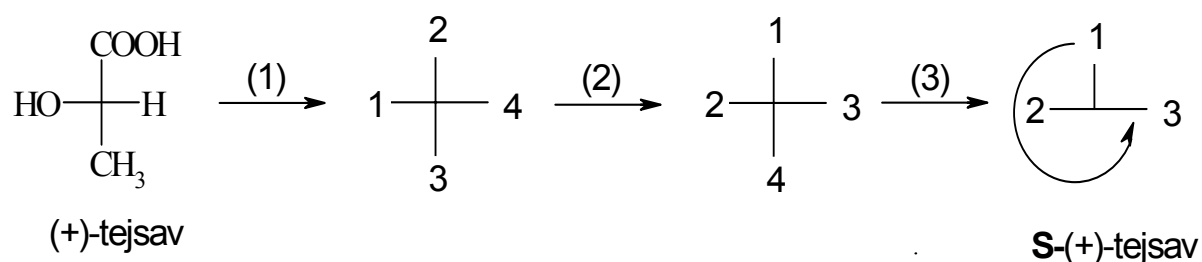
HO9. A molekulák térbeli ábrázolása a papír síkjában nem egyszerű feladat. Egyik megoldása ennek a problémának a Fischer-projekció. A Fischer-projekcióban történő ábrázolás esetén úgy járunk el, hogy először a molekula főláncát függőleges irányban kiterítjük (felfelé a legoxidáltabb láncvég, lefelé a leghosszabb lánc), a lánchoz csatlakozó szubsztituensek a papír síkjából kiemelkednek, a láncvégek a papír síkja mögé hajolnak. Szemléletes példaként álljon a tejsav.



A Fischer-projekció kifejezi a merőleges vonalak metszéspontjában lévő sp^3 -as szénatom konfigurációját is. A képlet rajzolás során figyelembe kell venni, hogy a páratlan számú ligandum csere a konfiguráció megváltozását eredményezi, míg a páros számú a megmaradását.

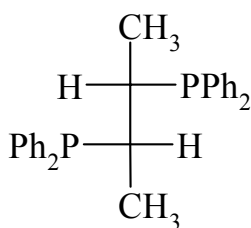


Az abszolút konfiguráció meghatározását is megkönnyíti ez a projektív ábrázolás. (1) a CIP konvenció szerint besorszámozzuk a ligandumokat (lásd KÖKÉL 2004/4. szám, Szabó András: Optikai izoméria), (2) páros számú ligandum cserével az alsó helyzetbe hozzuk a legnagyobb sorszámú ligandumot, (3) megállapítjuk a számok körüljárási irányát; a 4-es ligandumot figyelmen kívül hagyva (óRa járással megegyező irányú **R**, az óra járásával ellentéte **S** irányú **S**).



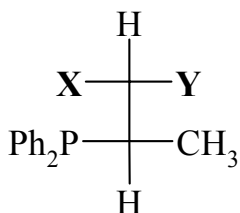
A fémorganikus aszimmetrikus szintézisekben (olyan szintézisek, ahol szelektíven csak az egyik optikai izomert hozzák létre fémorganikus reagenssel) Henri Kagan által bevezetett és gyakran alkalmazott ligandum a ChiraPhos.

a) Határozd meg a CIP konvenció alapján a ChiraPhos abszolút konfigurációját!



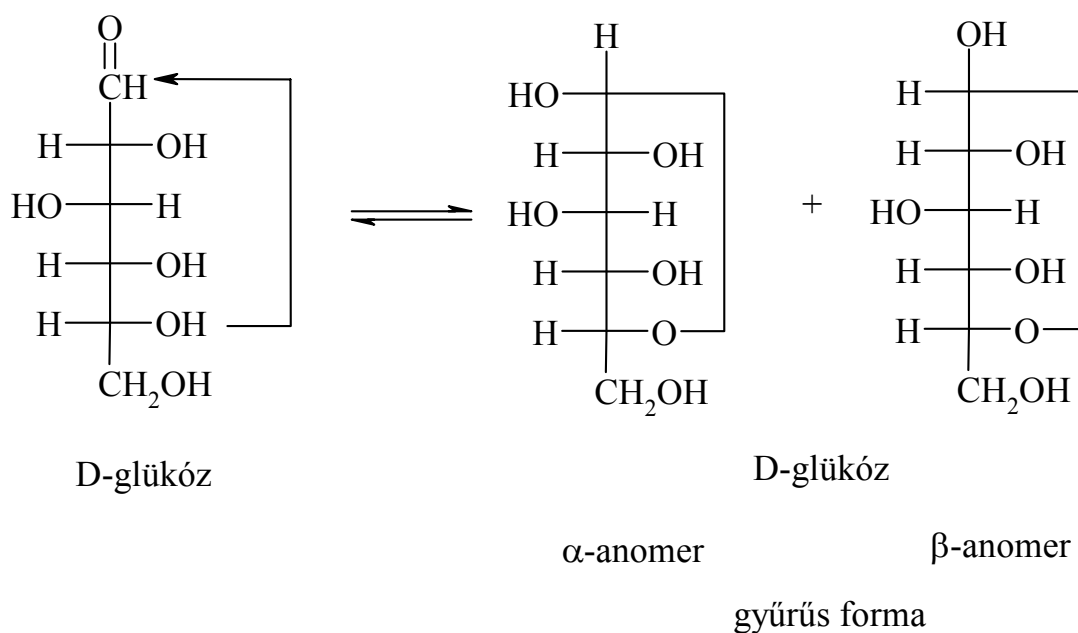
ChiraPhos

b) A ChiraPhos egyik sztereoizomerje mezo. Mit jelöl az **X** és **Y** csoport?



mezo-ChiraPhos

A Fischer-projekció különösen a szénhidrátok sztereokémiai ábrázolásában hasznos és elterjedt. Az alábbi példa a D-glükóz nyílt láncú és hattagú gyűrűs szerkezetét ábrázolja.



A félacetál (gyűrűs szerkezetű izomer) keletkezése során két sztereoizomer keletkezik, amelyeket anomereknek hívunk. Ezek az izomerek is, mint a királis vegyületek általában, elforgatják a síkban polarizált fény polarizációs síkját. A jelenséget jellemző fizikai mennyiség a fajlagos forgatóképesség, melynek a definíciója a következő:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot l}, \text{ ahol}$$

$[\alpha]$, a fajlagos forgatóképesség, $^{\circ} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$, de általában csak a $^{\circ}$ jelet (fok) írják ki

α , a mért forgatóképesség, a polarizációs sík elfordulása, $^{\circ}$

c , a vizsgált oldat koncentrációja, $\text{g} / 100 \text{ cm}^3$

d , az oldat rétegvastagsága, dm

A fajlagos forgatóképesség függ a hőmérséklettől, az oldószertől, a mérésnél használt fény hullámhosszától és a koncentrációtól (nem pontos a képletbeli arányosság), ezért ezeket a körülményeket fel szokták tüntetni.

A tiszta α -D-glükóz fajlagos forgatóképessége $+112,2^\circ$, a tiszta β -D-glükóz fajlagos forgatóképessége $+18,7^\circ$. Vizes oldatban a két izomer található meg, az oldat fajlagos forgatása $+52,6^\circ$.

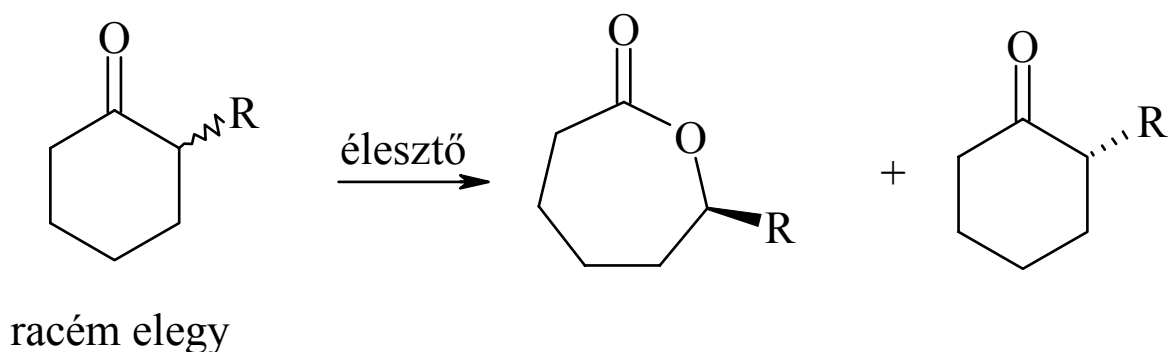
c) Az egyensúlyi vizes oldatban a D-glükóz hány százaléka α -anomer?

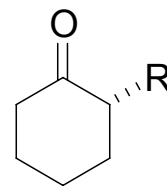
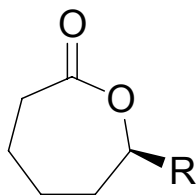
d) Melyik anomer a stabilabb vizes oldatban?

e) Rajzold fel a szék konformációjú β -anomert!

Az enzimek biológiai katalizátorok, amelyek az élő szervezetekben lezajló kémiai folyamatokat irányítják. Katalitikus hatékonyságuk és nagyfokú szelektivitásuk miatt egyre nagyobb számában alkalmazzák őket a szerves kémiai szintézisekben is.

Az alábbi adatokat racém 2-szubsztituált ciklohexanonok enzimatiszus Baeyer-Villiger-reakcióval történő kinetikus rezolválása során kaptuk. Rezolválásnak nevezzük az enantiomerek szétválasztását. Kinetikus rezolválásnál azt használjuk ki, hogy az egyes enantiomerek eltérő sebességgel reagálnak optikailag aktív reagensekkel (enzimatiszus folyamatoknál az enzimekkel). A Baeyer-Villiger-reakció során oxovegyületekből peroxid-tartalmú reagens hatására karbonsav ill. észter képződik (itt a peroxidot az enzim állítja elő).





	R	Termelés (%)	ee(%)	Termelés (%)	ee(%)
1	Etil	79	95	69	98
2	<i>n</i> -propil	54	97	66	92
3	Allil	59	98	58	98

Az enantioszelektív reakciók hatékonyságát az enantiomer felesleggel (angolul enantiomeric excess, *ee*) jellemzik, ami a kétféle enantiomer mennyisége közti különbség százalékos aránya az anyag összes mennyiségéhez viszonyítva.

f) Mennyi az *R* / *S* hányados a 6-allil-kaprolaktonnál (3. eset)?

g) A nem enzimatis Baeyer-Villiger-reakcióban általánosan használt oxidálószer az MCPBA (meta-klór-perbenzoesav). Ha élesztő helyett MCPBA-val oxidálunk, mennyi lesz a fenti reakciókban az *ee*?

tajvani feladat, Varga Szilárd fordítása és átdolgozása